

## AQUEOUS POLYURETHANE RESIN COATING MATERIAL

## Abstract:

PURPOSE: To obtain an aqueous polyurethane resin coating material not containing a high-boiling point organic solvent without bad odor and having excellent drying, water resistance and durability by dissolving or dispersing a polyurethane resin containing a carboxyl group (base).

CONSTITUTION: The objective coating material is obtained by dissolving or dispersing a polyurethane resin including a dimethylolalkanoic acid unit (e.g. dimethylolbutanoic acid) of the formula (R is a 2-10C alkyl) including a carboxylic group or a carboxylic base by a urethane bonding. In production of the polyurethane resin, preferably only an organic solvent having 50-120°C boiling point is used and a cross-linking agent is preferably mixed to the polyurethane in a solid weight ratio of (polyurethane/cross-linking agent) of (100/1)-(100/4).

no ch<sub>3</sub>W<sub>i</sub>-ext

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-259884

(43)公開日 平成8年(1996)10月8日

(51)Int.Cl.  
C 0 9 D 175/04  
// C 0 8 G 18/32

識別記号  
PHM  
NDS

府内整理番号  
F I  
C 0 9 D 175/04  
C 0 8 G 18/32

技術表示箇所  
PHM  
NDS

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願平7-62892

(22)出願日 平成7年(1995)3月22日

(71)出願人 000005968  
三養化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号  
(72)発明者 小林 龍彦  
神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地  
三養化学株式会社横浜総合研究所内  
(74)代理人 弁理士 長谷川 晓司

(54)【発明の名称】水性ポリウレタン樹脂塗料

(57)【要約】

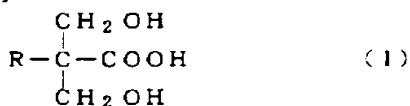
【目的】高沸点溶媒を含有することによる悪臭等の問題点を改善し、かつ塗膜性能に優れた水性ポリウレタン樹脂塗料を提供する。

【構成】カルボキシル基又はカルボキシル塩基を含有する水性ポリウレタン塗料において、主剤のポリウレタン樹脂が特定のジメチロールアルカン酸をウレタン結合によって分子鎖中に含有することを特徴とする水性ポリウレタン樹脂塗料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基またはカルボキシル塩基を含有するポリウレタン樹脂が水に溶解または分散した水性ポリウレタン塗料において、該ポリウレタン樹脂が下記一般式(1)。

## 【化1】



(ここで、Rは炭素数が2~10のアルキル基を示す。)で表されるジメチロールアルカン酸単位をウレタン結合によって分子鎖中に含有することを特徴とする水性ポリウレタン樹脂特徴。

【請求項2】 ジメチロールアルカン酸としてジメチロールブタン酸を用いることを特徴とする請求項1記載の水性ポリウレタン樹脂塗料。

【請求項3】 ポリウレタン樹脂製造時に沸点50~120°Cの有機溶媒のみを使用することを特徴とする請求項1記載の水性ポリウレタン樹脂塗料。

【請求項4】 ポリウレタンに対し架橋剤を固形分重量比で100:1~100:40の割合で配合してなることを特徴とする請求項1記載の水性ポリウレタン樹脂塗料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水性ポリウレタン樹脂塗料に関する。詳しくは、高沸点有機溶媒を含まず、悪臭がない塗料であって、乾燥性が良好な耐水性、耐久性に優れた塗膜を与える水性ポリウレタン樹脂塗料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】水性ポリウレタン樹脂は約20年前より知られており、柔軟性、機械的物性、接着性等が優れていることから、塗料、バインダー、接着剤等に広く利用されている。最近ではVOC(揮発性有機物)の大気中放出を規制しようとする環境改善の動きから、有機溶媒使用量を減らす方向でますます水性塗料の開発、利用が進められている。

【0003】従来よりポリウレタン樹脂に親水基を導入して水性化する多くの試みがなされており、中でもポリウレタン鎖にカルボキシル塩基を導入したアノイオン型樹脂は比較的の耐水性が良いことから盛んに検討されている。その製造方法としては、特公昭61-5485号、特公平3-48955号、特公平4-488号等の公報に記載されているように、ポリイソシアネート化合物、ポリオール及びジメチロールプロピオン酸を有機溶媒中で反応してNCO基末端のウレタンプレポリマーとし、カルボキシル基を塩基性物質で中和し、水に分散した後、ポリアミン化合物で鎖延長し、最後に脱溶媒する方

法がとられている。

【0004】しかし、この方法においてはジメチロールプロピオン酸がアセトン、メチルエチルケトン等の通常ポリウレタン樹脂の製造に用いられる低沸点有機溶媒に対して溶解しにくことから、ジメチロールプロピオン酸を均一溶解するに当たって、溶媒としてジメチルホルムアミド(沸点153°C)、N-メチルピロリドン(沸点204°C)等の高沸点の極性溶媒を低沸点有機溶媒と併用していた。このものは、水性化した後、それらの高沸点溶媒の除去が困難なことから最終的に水性樹脂中に高沸点の極性溶媒が残留する結果となり、この方法により得られた水性樹脂を塗料として用いた場合、塗膜の乾燥性が悪く、前記高沸点溶媒が塗膜中に残存して可塑剤的に働いて物性を損ねたり、あるいは高沸点溶媒の悪臭により作業環境を損ねたりする問題があった。また、得られる塗膜の耐水性が必ずしも満足するものではなかった。

【0005】一方、ジメチロールプロピオン酸の溶解性不良を改良する方法として、ジメチロールプロピオン酸のOH基にε-カプロラクトン等のラクトンモノマーやエチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加して溶解性を高めたものを水性化の原料として用いる例が提案されている(特開平6-313024号公報)が、これらの方法では得られる樹脂の耐水性や耐熱性に問題があった。

## 【0006】

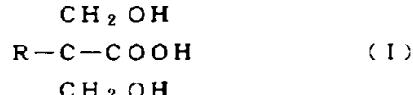
【発明が解決しようとする課題】本発明は前記のジメチロールプロピオン酸を用いて製造された水性ポリウレタン樹脂塗料が有する高沸点溶媒含有による諸問題を解決し、塗装時の作業環境の改善とともに塗膜性能を向上した水性ポリウレタン樹脂塗料を提供することを目的としたなされたものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、カルボキシル基またはカルボキシル塩基を含有するポリウレタン樹脂が水に溶解または分散した水性ポリウレタン樹脂塗料において、該ポリウレタン樹脂が下記一般式(1)

## 【0008】

## 【化2】



【0009】(ここで、Rは炭素数が2~10のアルキル基を示す。)

【0010】で表されるジメチロールアルカン酸単位をウレタン結合によって分子鎖中に含有することを特徴とする水性ポリウレタン樹脂塗料を提供するものである。以下、本発明を詳細に説明する。本発明における水性ポリウレタン樹脂塗料に用いられるポリウレタン樹脂の製

法としては、例えば次の方法が挙げられる。

【0011】① ポリイソシアネート化合物とジメチロールアルカン酸及びカルボキシル基のない通常のポリオール、必要に応じ鎖延長剤を低沸点有機溶媒中で反応させて末端にNCO基を有するウレタンプレポリマーを製造した後、塩基性物質を加えてウレタンプレポリマー鎖中のカルボキシル基を中和し、水に溶解または分散させてから鎖延長剤でウレタンプレポリマーを鎖延長し、脱溶媒する方法。

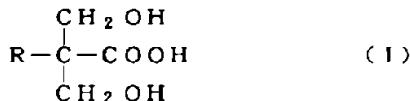
② NCO基又はOH基過剰でウレタンプレポリマー製造後、引き続き溶媒中で鎖延長剤又はポリイソシアネート化合物により鎖延長してから塩基性物質を加え、水に溶解または分散させ、脱溶媒する方法。

【0012】前記ウレタンプレポリマーの製造においては、ポリイソシアネート化合物のNCO基とポリオール成分の水酸基の当量比はNCO/OH = 1.1/1~3.0/1の範囲で選ぶことができる。該プレポリマーは後の乳化・分散の操作を容易にするため固形分20~90重量%の範囲で有機溶媒中で両者を反応させるが、有機溶媒は樹脂の水性化後に除去しやすいように沸点が50~120°Cのものが好ましい。それらの例としてアセトン(沸点56.3°C)、メチルエチルケトン(沸点79.6°C)、メチルイソブチルケトン(沸点117°C)、テトラヒドラフラン(沸点66°C)、1,4-ジオキサン(沸点101.4°C)、酢酸エチル(沸点76.8°C)、トルエン(沸点110.6°C)等があげられ、それらの中ではポリウレタン樹脂の溶解性が良いことと除去が容易なことからアセトン、メチルエチルケトンが好ましく、最も好ましいものはアセトンである。

【0013】また、ウレタン化反応の際は無触媒でも良いが、反応促進のため例えばジブチルチニジラウレート、ジブチルチニジオクトエート、スタヌスオクトエート等の有機金属触媒、トリエチレンジアミン、トルエチルアミン、トリブチルアミン、等の第3級アミン触媒を用いることができる。反応温度は、通常20~120°Cである。反応時間は各段階の反応において、反応温度、固形分等に依存し一概に定まらないが、通常1~40時間程度である。本発明において特徴付けられるジメチロールアルカン酸は、下記一般式(I)で示される。

【0014】

【化3】



【0015】(ここで、Rは炭素数が2~10のアルキル基である。)

【0016】ジメチロールアルカン酸はアルキルアルデヒドにホルマリンを塩基性触媒存在下でアルドール縮合させ、次いで過酸化物を作用させてアルデヒド基を酸化

することによって得られる。ジメチロールアルカン酸の例としては、ジメチロールブタン酸、ジメチロールベントン酸、ジメチロールヘプタン酸、ジメチロールオクタン酸、ジメチロールノナン酸等があげられる。これらの中では工業的コスト等の点からジメチロールブタン酸、ジメチロールヘプタン酸、ジメチロールノナン酸が好ましく、中でも乳化性等の点から最も好ましいものはジメチロールブタン酸である。

【0017】RがHまたは炭素原子数が1、すなわちジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸の場合、あるいはRの炭素原子数が1以上の場合、いずれにおいてもウレタン反応に用いる前記有機溶媒に対して溶解性が悪く好ましくない。例えば40°Cでのアセトンに対する溶解度を比較すると、本発明において用いるジメチロールブタン酸が18重量%と良好であるのに対し、ジメチロールプロピオン酸はわずか2重量%である。

【0018】水性化に必要なポリウレタン樹脂固形分中のカルボキシル基の含有量は、目的とする用途に応じて調節する。通常はポリウレタン樹脂固形分の0.4~5重量%である。カルボキシル基の含有量が0.4重量%未満では樹脂の水性化が困難であり、カルボキシル基の含有量が5重量%を超えると樹脂の塗膜物性が劣り使用に耐えない。樹脂固形分中のカルボキシル基の含有量は、ポリオール成分中に占めるジメチロールアルカン酸の仕込み比率を変えることにより調節する。

【0019】本発明において用いられるポリイソシアネート化合物としては、例えば4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、p-又はm-フェニレンジイソシアネートなどの芳香族シイソシアネート、イソホロンシイソシアネート、4,4'-シクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,4-シクロヘキシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートの水素添加物などの脂環式ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。これらのポリイソシアネート化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0020】本発明において用いられるカルボキシル基を含有しない通常のポリオールとしては、例えば数平均分子量が好ましくは400~5000のポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどのポリエーテルポリオール、ジオールとジカルボン酸との縮合反応で得られる二官能性末端水酸基のポリエチレンジベート、ポリエチレン・ブチレンジベート、ポリブチレンジベート、ポリプロピレンジベート、ポリヘキサメチレンジベート、ポリネオベンチレンジベート、ポリ-3-メチル-1,5-ベンチレンジベート、テレフタル酸単独

またはイソフタル酸、アジピン酸を併用した1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール等との縮合反応物などや、ポリカプロラクトン、ポリメチルバレロラクトンなどのポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、シリコーンポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリオレフィン系ポリオールなどが挙げられる。これらのポリオールは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0021】また、必要に応じてエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオベンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールなどの短鎖ジオール、あるいは、トリメチロールブロバン、グリセリン等の短鎖トリオール、これらにプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド、ε-カプロラクトン等を添加した3官能ポリオールを前記ポリオール成分と共に用いてもよい。

【0022】本発明においてウレタンプレポリマー鎖中のカルボキシル基を中和するのに用いられる塩基性物質としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、トリプロビルアミン等の3級アミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、アンモニア、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の水酸化物や炭酸塩等が挙げられる。これら塩基性物質として好ましいものは3級アミン、アルカノールアミンである。これらは通常ウレタンプレポリマーのカルボキシル基1当量に対し、0.5~1当量の比率で加える。

【0023】本発明において末端NCO基を有するウレタンプレポリマーを鎖延長するために用いられる鎖延長剤としては、エチレンジアミン、1, 2-ブロバンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 4-シクロヘキシレンジアミン、イソホロンジアミン、4, 4'-シクロヘキシルメタンジアミン、m-キシリレンジアミン、フェニレンジアミン等のジアミン類；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンベンタミン等のポリエチレンポリアミン類；ヒドラジン、ビペラジン及びヒドラジンとアジピン酸やフタル酸とのジヒドラジド化合物等があげられる。また前記の短鎖ジオールや短鎖トリオール、3官能ポリオールを用いてもよい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。またポリウレタンの末端に水酸基を導入したい場合は、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、主鎖中に水酸基を導入したい場合はアミノエチルアミノエタノール等を前記ポリアミン化合物と併用することができる。

【0024】該水性ポリウレタン樹脂の反応において有機溶媒を用いるその溶媒を除去する場合、水の沸点以下、通常30~100°Cで空気または窒素ガス等を反応生成液表面ないしは液中に送り込んで溶媒を除く方法、反応

容器を減圧にして溶媒を除く方法、薄膜蒸留器を用いる方法等いずれの方法をとることもできる。また本発明は基本的には有機溶媒がほとんど残しない水性ポリウレタンを得ることを目的としているが、排気設備の面で少量の有機溶媒の使用が許容される用途においては樹脂製造時にその有機溶媒を用い、そのまま反応生成物中に残留させてもよい。

【0025】本発明で最終的に得られる水性ポリウレタン樹脂の固形分は通常10~70重量%であり、水に分散するポリウレタン粒子の平均粒子径は5μm以下、好みしくは0.005~2μmである。該樹脂の外観は分散粒子の大きさにより変化し、平均粒子径が小さい場合は蛍光を発する溶液状を呈し、平均粒子径が大きい場合は真白な乳濁状となるがいずれも経時において安定した性状を保持する。固形分や粘度はその用途に応じ、ポリウレタン分散粒子の大きさを制御することによって調節が可能である。ポリウレタン樹脂中の親水基量を少なくすると分散粒子は大きくなり、親水基量を増すと小さくなる傾向がある。また該ポリウレタン樹脂の数平均分子量は通常3,000~500,000の範囲である。ここで数平均分子量とはテトラヒドロフランにポリウレタン樹脂を1重量%溶解してGPC（ケル・バーミエーション・クロマトグラフ）で測定し、ポリスチレン換算した数値である。

【0026】本発明の水性ポリウレタン塗料は各種の用途に適し、そのまま一液で用いることができるが、耐久性向上の点から架橋剤を用い、二液を混合して使用することがより好ましい。架橋剤の例としては、水性ブロック型ポリイソシアネート架橋剤やNCO基をブロックしない水分散型ポリイソシアネート架橋剤、メラミン系架橋剤、エポキシ系架橋剤、ポリアジリシン系架橋剤等が挙げられる。この際、架橋剤の使用量は用途に要求される性能、耐久性あるいは架橋剤の種類によって調節するが、主成分となる水性ポリウレタン樹脂に対し、好みしくは固形分重量比で100:1~100:40、特に好みしくは100:5~100:30である。固形分重量比が100:1より小さないと架橋剤の効果が不十分で塗膜の性能、耐久性が向上せず、また固形分重量比が100:40を越えると塗膜が硬くなりすぎたり、脆くなりすぎたりしてむしろ悪影響が出てくる。本発明の水性ポリウレタン樹脂塗料には必要に応じて酸化防止剤、紫外線安定剤、顔料、着色剤、消泡剤、流动調整剤、撥水剤、滑性付与剤、充填剤等の各種添加剤を配合して使用することもできる。

【0027】また、本発明の水性ポリウレタン樹脂塗料には性能を損ねない範囲であれば、アクリル系、ポリエステル系、エポキシ系、シリコーン系、フッ素系等の他の樹脂分散液を配合してもよい。本発明の水性ポリウレタン樹脂塗料を塗布する基材は限定されるものではなく、例えば木材、皮革、紙、プラスチック、金属、セラミ

ック、ガラス、コンクリート、繊維織物または編物、不織布等があげられる。形態としてはフィルム状、板状、ブロック状、成形物、糸状、多孔質状のいずれのものでもよい。

【0028】本発明の水性ポリウレタン塗料を基材に塗布する場合、固体分や粘度を目的に応じて調節して、スプレー装置、ハケ、ロール、バーコーター、アブリケーター、ドクターブレード、コンマコーティング、スピンドルコーティング、ディッピング等の手段を用いることができる。塗布量は用途、目的に応じて変わりうるが乾燥時の膜厚として通常0.05~5.00μmである。該塗料の乾燥及び焼付けの温度は用途、塗装設備、膜厚または架橋剤の種類、配合量等によって異なり一概に定まらないが、通常20~200°Cの範囲であり、短時間で乾燥が必要な場合は60~200°Cの範囲で設定する。乾燥時間も同様に適宜設定されるが、一般的には数秒~24時間の範囲である。

【0029】

【実施例】以下、実施例により本発明をより詳細に説明する。なお、実施例中に部、%と記したものはそれぞれ重量部、重量%を示す。実施例における各物性の測定方法は以下の通りである。

①固体分：アルミカップに試料を1~1.5g採り精秤し、110°Cで1時間加熱乾燥後に加熱残分を精秤して算出した。

②粘度：東京計器社製EM型回転粘度計を用いて、25°Cでの粘度を測定した。

③平均粒子径：堀場製作所製LA-500型粒度分布測定装置を使用して測定した。

④フィルム物性：水性ポリウレタン樹脂液をポリプロピレン製離型紙に乾燥膜厚が約7.0μmとなるようアブリケーターで塗布し、80°Cで1時間乾燥し、23°C、60%RHに1日放置した。得られたフィルムを打ち抜き刃で縦10mm、横120mmの短冊状に切断し、JIS K5400に準拠して東洋ボールドウィン社製テンションUTM-III-100型引張試験機を用いて引張強度および伸度を測定した。

⑤密着性：JIS K5400の基盤目試験を参考にし、基材に対する塗膜の密着性を測った。ニチバン社の粘着テープ“セロテープ”（登録商標）を用いこれを100個の基盤目上に十分圧着し、ついでこの粘着テープを塗膜面と90度に保ち手前に一気に引き離し剥離し、剥離しなかった基盤目の数により評価した。

⑥耐溶剤性：アセトンをしみ込ませたガーセで塗装板の塗膜を5回こすり、外観の変化を調べた。

⑦耐光性：JIS L0842に準じサンシャイン・フェードメーター（スガ試験機FAL-3型）を使用し、63±3°Cの温度で100時間紫外線を照射し、塗装板の外観の変化を調べた。

⑧耐湿熱性：塗装板を70°C、相対湿度（RH）95%

5%の雰囲気中に1週間放置し、外観変化を調べた。

【0030】【実施例1】反応器内に4.4'ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート9.8.8部、数平均分子量2,000のポリテトラメチレンエーテルグリコール25.1.4部、ジメチロールブタン酸16.3部(0.122モル)及びアセトン91.6部(20%)を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら60°Cで7時間反応してNCO基末端ウレタンプレポリマーの均一透明な溶液を得た。

【0031】次いで、トリエチルアミン10.0部、チヌビン14.4(チバガイギー社製耐光安定剤)2.0部およびアセトン69.7部を加え、これに脱塩水48.0部を徐々に加えウレタンプレポリマーを水に分散し、更に50°Cでヒドラシン水和物7.0部および脱塩水87.3部を加えた後、減圧下でアセトンを除去した。

【0032】得られた水性ポリウレタン樹脂は乳白色のエマルジョンであり、固体分4.0%、25°Cの粘度3.0mPa·s、平均粒子径0.4μmであった。ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)で分子量を測定した結果、数平均分子量は18,000であった。また、フィルム物性は引張破断強度2.8MPa、破断伸度54.0%と良好であった。

【0033】【実施例2】反応器内に4.4'ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート9.8.3部、数平均分子量2,000のポリテトラメチレンエーテルグリコール12.5部、数平均分子量2,000の1,6-ヘキサンジオール系ポリカーボネートジオール12.5部、ジメチロールブタン酸18.5部及びアセトン91.7部を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら60°Cで8時間反応し、NCO基末端のウレタンプレポリマーの均一透明溶液を得た。

【0034】次いで、トリエチルアミン11.4部、チヌビン14.4を1.1部およびアセトン70.9部を加えた。これに脱塩水47.0部を徐々に加え、ウレタンプレポリマーを水に分散した後、50°Cでヒドラシン水和物5.6部および脱塩水107.4部を加え鎖延長した。その後、減圧下でアセトンを除き固体分4.0%、25°Cの粘度1.20mPa·s、平均粒子径0.4μmの乳白色の水性ポリウレタン樹脂を得た。GPCで測定した数平均分子量は20,000であった。また、フィルム物性は引張破断強度3.0MPa、破断伸度46.0%であった。

【0035】【実施例3】反応器内にイソホロンジイソシアネート9.2.5部、数平均分子量2,000のポリブチレンアシペート23.3.3部、ジメチロールブタン酸19.7部及びアセトン86.4部を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら60°Cで8時間反応し、NCO末端のウレタンプレポリマーの均一透明溶液を得た。次に、トリエチルアミン12.8部、チヌビン14.4.1.2

9 部およびアセトン119.4部を加えた。

【0036】これに脱塩水500部を徐々に加え、ウレタンプレポリマーを水に分散した後、30°Cでイソホロジシアミン28.3部および脱塩水218部を加え鎖延長した。その後、減圧によりアセトンを除去し、固体分35%、25°Cの粘度200mPa·s、平均粒子径0.3μmの乳白色の水性ポリウレタン樹脂を得た。GPCによる数平均分子量は70,000であった。またフィルム物性は引張破断強度28MPa、破断伸度75.0%であった。

【0037】【実施例4】反応器内に80-TDI(2,4-トリエンジソシアネートと2,6-トリエンジソシアネートの80:20重量比の混合物)174.0部、数平均分子量1,000のポリブロビレンクリコール83.3部、ジメチロールブタン酸24.7部(0.167モル)、ネオベンチルグリコール69.3部、アセトン351.3(固体分に対して50%)部及びジフチルチジラウレート0.18部を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら55°Cで16時間反応してNCO基末端のプレポリマーとした後、更にネオベンチルグリコール8.7部およびアセトン8.7部を追加し、引き続き8時間反応し鎖延長を行なった。得られた溶液は均一透明であった。

【0038】次に、ジメチルエタノールアミン14.1部、アセトン200.8部及びチヌビン144.1.8部加え均一混合した後、脱塩水872.9部を徐々に加え転相した。その後、減圧にしながらアセトンを除去し、固体分30%、25°Cの粘度1000mPa·sの蛍光を有し溶液状の水性ポリウレタン樹脂を得た。GPC測定での数平均分子量は12,000であった。また、フィルム物性は引張破断強度45MPa、破断伸度120%であった。

【0039】【実施例5】反応器内に、4,4'-ジシクロヘキシリメタンジソシアネート98.3部、テレフタル酸とアジピン酸の1:1モル比のジカルボン酸と3-メチル-1,5-ペンタンジオールからなる数平均分子量2,000の末端OHのポリエステルポリオール250部、ジメチロールブタン酸11.1部、1,4-ブタンジオール4.5部及びアセトン91.0部を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら60°Cで7時間反応し、NCO基末端のウレタンプレポリマーの均一透明溶液を得た。次いで、トルエチルアミン7.2部、チヌビン144を1.2部及びアセトン109.5部を加えた。

【0040】これに脱塩水300部を徐々に加え、ウレタンプレポリマーを水に分散した後、30°Cでイソホロジシアミン21.2部および脱塩水93.6部を加えて鎖延長した。次に減圧下でアセトンを除去し、固体分50%、25°Cの粘度40mPa·s、平均粒子径0.5μmの乳白色の水性ポリウレタン樹脂を得た。GPCで測定した数平均分子量は35,000であった。また、

フィルム物性は引張破断強度34MPa、破断伸度51.0%であった。

【0041】【比較例1】実施例1のジメチロールブタン酸の代りに16.3部(同じモル数)のジメチロールプロピオン酸を用い、アセトンの仕込み量を20%に合わせた以外は実施例1と同様にしてプレポリマー化反応を行なった。その結果、ジメチロールプロピオン酸は大半不溶のまま残り、均一なプレポリマーを得るには至らなかった。

10 【0042】【比較例2】実施例1のジメチロールブタン酸の代りに16.3部(同じモル数)のジメチロールプロピオン酸を用い、プレポリマー化反応時のアセトン20%のうち10%をN-メチルピロリドンに置き代えた以外は実施例1と同様にして反応し均一透明なウレタンプレポリマーを得て、以下同様に水性ポリウレタン樹脂を製造した。得られたものは乳白色のエマルジョンであり、固体分40%、25°Cの粘度40mPa·s、平均粒子径0.4μm、数平均分子量19,000であった。フィルム物性は引張破断強度19MPa、破断伸度68.0%で実施例1のものに比べ、強度が低かった。

【0043】【比較例3】実施例4のジメチロールブタン酸の代りに22.4部(同じモル数)のジメチロールプロピオン酸を用い、プレポリマー化反応時のアセトン50%のうち10%をN-メチルピロリドンに置き代えた以外は実施例4と同様にして反応を行い、均一透明なウレタンプレポリマー溶液を得た。引き続き同様にして水性ポリウレタン樹脂を製造した。得られたものは蛍光を有する溶液状であり、固体分30%、25°Cの粘度1400mPa·s、数平均分子量11,000であった。

30 【0044】【実施例6~10】実施例1~5で得られた水性ポリウレタン樹脂(ここでは主剤と表記する)を用い、塗料としての性能評価を行なった。この際、架橋剤Aとしてブロック型ポリイソシアネート分散液(三菱化学社製マイティック(登録商標)SW500(商品名)、固体分35重量%、NCO基含有量4.7重量%)、架橋剤Bとしてヘキサメチレンジソシアネートの三量体に数平均分子量400のポリエチレンクリコールモノメチルエーテルを重量比100:7の割合で付加反応した分散型ポリイソシアネート化合物(固体分100重量%、NCO基含有量18.9重量%)を用いた。また、基材に対する塗料の耐候性向上のため、界面活性剤(日信化学工業社のサーフィノール104)を使用し、樹脂液の希釈のため脱塩水を使用した。実施例9、10及び比較例1では顔料として酸化チタン(ティカ社製-JR600A)を使用し、主剤、界面活性剤、酸化チタン及び脱塩水をガラスビーズを用いペイントシェーカーで2時間分散した後、それに架橋剤を混合して塗料とした。塗料配合処方、塗装方法を表1、塗料性能

40 50

評価の結果を表2に示す。

【0045】[比較例4～5] 比較例2及び3で得られた水性ポリウレタン樹脂を用い、実施例6及び9に対応させ同様にして評価を行なった。その結果を表1と表2に併記した。塗装時において、実施例6～10ではほとんど臭気はなかったが、比較例4～5ではN-メチルビロリドンに由来する悪臭が漂い、作業環境上好ましくなかつた。

【0046】塗料の性能を比較したところ、表2の実施例6～10に示したように樹脂原料としてジメチロール\*10

\* フタノ酸を用い高沸点溶媒を使用しないで製造した水性ポリウレタン樹脂は、塗料にした場合各種性能が良好である。それらに対し、表2の比較例4～5に示したように従来のジメチロールプロピオニ酸を用い溶媒として高沸点のN-メチルビロリドンを用いたものは、塗料とした場合に密着性、耐溶剤性、耐湿熱性等が劣っていた。その原因としては高沸点溶媒が乾燥塗膜中に残存することによるものと考えられる。

【0047】

【表1】

表1 塗料配合処方、塗装方法

使用したポリウレタン樹脂 (主材)	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例4 (実施例6対応)	実施例5 (実施例9対応)
	架橋剤B	架橋剤A	架橋剤B	架橋剤A	架橋剤B	架橋剤B	架橋剤B
塗料配合処方 架橋剤 界面活性剤 触化チタノ 部数	100	100	100	100	100	100	100
脱塩水	8	15	10	5	15	8	5
基材	0.06	0.07	0.08	0.07	0.07	0.06	0.07
塗装方法	—	—	—	1.8	2.5	—	1.8
塗装条件 厚さ μm	20	15	50	15	30	20	15
乾燥条件 温度 ℃×時間	ABS樹脂板	ガラス板	ガラス板	鋼板	鋼板	ABS樹脂板	鋼板
焼付け条件 温度 ℃×時間	アクリーネータ…アクリーネータ…スプレー…ハケ塗り						
養生条件 23℃, 60%RH×日数	約30	約50	約100	約30	約30	約100	約100

【0048】

\* \* 【表2】  
表 2 塗料性能評価結果

評価項目	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例4 (実施例6 対応)	比較例5 (実施例9 対応)
密着性	○	○	○	○	○	×	×
耐溶剤性	○	○	○	○	○	×	×
耐光性	○	○	○	△	○	○	×
耐温熱性	○	○	○	○	○	×	×

注) 評価項目の判定基準

密着性 ○：基盤目数100のうち剥離しなかった基盤目が96～100 ×：基盤目数100のうち剥離しなかった基盤目が0～95

耐溶剤性 ○：外観異常なし △：わずかに塗膜損傷 ×：塗膜損傷大

耐光性 ○：外観異常なし △：やや黄変 ×：黄変大

耐温熱性 ○：外観異常なし ×：フクレなどの劣化あり

【0049】

【発明の効果】本発明によれば、塗布時の作業環境や塗膜性能を悪化させる高沸点溶媒を全く含まないソルベントフリーの水性ポリウレタン樹脂塗料を容易に得ること

ができる。また本発明の塗料を建築材料、自動車材料、木工製品、電気製品、繊維製品等の多分野、多用途に使用することによってVOC(揮発性有機物)削減に対し極めて有効である。